



LAPORAN KEGIATAN

**SINTESIS KATALIS MESOPORI LEMPUNG TERPILAR SOL
SILIKA BERPENGEMBAN Ni DAN Ti DARI LEMPUNG
ALAM BOYOLALI UNTUK HIDRORENGKAH FRAKSI BERAT
MINYAK BUMI MINAS**

OLEH:

ADI DARMAWAN, S.Si, M.Si

SRIATUN, S.Si, M.Si

DR. YATEMAN ARRYANTO

DR. KARNA WIJAYA M.Eng

**DIBIYAI PROYEK PENINGKATAN PENELITIAN PENDIDIKAN TINGGI
DENGAN SURAT PERJANJIAN PELAKSANAAN PENELITIAN NOMOR :**

/P4T/DPPM/PHP/IV/2004

**DIREKTORAT PEMBINAAN PENELITIAN DAN PENGABDIAN PADA MASYARAKAT
DIREKTORAT JENDRAL PENDIDIKAN TINGGI
DEPARTEMEN PENDIDIKAN NASIONAL**

**FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS DIPONEGORO**

SEMARANG

2004

**LEMBAR IDENTITAS DAN PENGESAHAN
LAPORAN AKHIR HASIL PENELITIAN HIBAH PEKERTI**

1. Judul Penelitian : SINTESIS KATALIS MESOPORI LEMPUNG TERPILAR SOL SILIKA BERPENGEMBAN Ni, DAN Ti DARI LEMPUNG ALAM BOYOLALI UNTUK HIDRORENGKAH FRAKSI BERAT MINYAK BUMI MINAS
2. Ketua Tim Peneliti Pengusul (TPP)
 - a. Nama Lengkap & Gelar : Adi Darmawan, S.Si, M.Si
 - b. Jenis Kelamin : Laki-laki
 - c. Gol/Pangkat/NIP : III-a/Penata Muda/132 161 213
 - d. Jabatan Fungsional : Asisten Ahli
 - e. Jabatan Struktural : -
 - f. Fakultas/Jurusan : MIPA/Kimia
 - g. Pusat Penelitian : Lembaga Penelitian (LEMLIT) UNDIP Semarang
3. Jumlah Anggota Peneliti : 1 (satu) orang
 - a. Nama Anggota Peneliti I : Sriatun, S.Si, M.Si
4. Ketua Tim Peneliti Mitra (TPM) : Dr. Yateman Arryanto
5. a. Lokasi Penelitian Pengusul : Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Diponegoro Semarang
- b. Lokasi Penelitian Mitra : Laboratorium Kimia Anorganik, Jurusan Kimia FMIPA Universitas Gajah Mada Yogyakarta
6. Pendanaan dan jangka waktu penelitian

Jangka waktu yang diusulkan : 2 tahun

Biaya total yang diusulkan : Rp. 150.000.000; (seratus lima puluh sembilan juta tiga ratus dua puluh satu ribu enam ratus dua puluh lima rupiah)

Biaya yang disetujui tahun I : Rp. 75.000.000

Biaya yang disetujui tahun II : Rp. 63.000.000

Semarang, 14 Oktober 2004

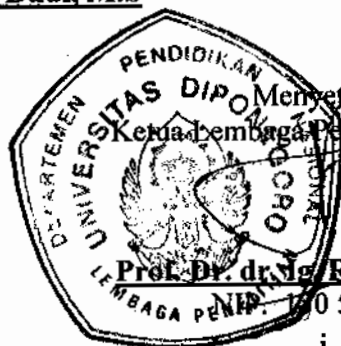
Mengetahui
Dekan Fakultas MIPA
Universitas Diponegoro

Ketua TPP



Dr. Wahyu Setia Budi, M.S
NIP. 1259 438

Adi Darmawan, S.Si, M.Si
NIP. 132 161 213



Mengetahui
Ketua Lembaga Penelitian UNDIP

Prof. Dr. dr. Ir. Riwanto, Sp.Bd
NIP. 130 529 454

UPT-PUSTAK-UNDIP	
No. Dft.	189/K1/mipr/c
Tgl.	21/3/08

SINTESIS KATALIS MESOPORI LEMPUNG TERPILAR SOL SILIKA BERPENGEMBAN NI DAN TI DARI LEMPUNG ALAM BOYOLALI UNTUK HIDRORENGKAH FRAKSI BERAT MINYAK BUMI MINAS

Adi Darmawan, Sriatun, Yateman Arryanto, Karna Wijaya

2004, 37 halaman

Dalam rangka menggantikan zeolit sebagai katalis mikropori untuk hidrorengkah maka pada penelitian ini dikaji pembuatan katalis mesopori lempung terpillar sol silika dari bahan lempung alam Boyolali yang berguna bagi kepentingan hidrorengkah fraksi berat minyak bumi. Tujuan khusus penelitian adalah diperolehnya metode pilarisasi sol silika dan titania yang baik untuk pembentukan lempung terpillar dengan luas permukaan dan stabilitas termal yang tinggi serta jumlah logam Ni teremban yang tepat untuk menghasilkan katalis yang baik. Diharapkan dengan metode yang tepat tersebut akan diperoleh katalis hidrorengkah yang mampu mengkonversi fraksi berat dan selektif menghasilkan fraksi menengah

Untuk mencapai tujuan tersebut, dilakukan metode penelitian yang terdiri dari pertama, pembuatan lempung sol silika dan titania dengan variabel suhu kalsinasi. Kedua, pengembangan nikel pada lempung terpillar yang dihasilkan. Ketiga, Uji keberhasilan produk pilarisasi yang meliputi tinggi pilar (*basal spacing*), kristalinitas dan produk pengembangan berupa sifat keasaman. Keempat, uji kinerja katalis lempung terpillar hasil sintesis pada reaksi hidrorengkah fraksi berat (200-300°C) minyak bumi. Selanjutnya cairan hasil perengkahan dianalisis komponen penyusunannya.

Dari penelitian ini diperoleh bahwa pembuatan lempung terpillar sol silika dengan CTMA, dodesilamine dan TEOS pada medium non air menghasilkan lempung terpillar yang memiliki *basal spacing* yang tinggi 28Å, kristalinitas dan stabilitas termal yang sangat tinggi. Lempung terpillar yang dihasilkan memiliki angka keasaman yang rendah dan memiliki situs asam Bronsted dan asam Lewis yang aktif. Sedangkan pembuatan lempung terpillar sol titania menggunakan $TiCl_4$ menghasilkan lempung terpillar yang memiliki *basal spacing* yang sedang 16Å, kristalinitas yang rendah dan hanya stabilitas pada suhu kamar.

Hasil aplikasi pada perengkahan minyak bumi menunjukkan bahwa lempung terpillar silika berpengembangan Ni dapat melakukan konversi yang lebih baik pada fraksi $C_{18-ke\ atas}$ dan lebih selektif menghasilkan fraksi C_{11-C12} . Dan dengan meningkatnya jumlah nikel jumlah fraksi C_{11-C12} yang dihasilkan juga makin banyak

Jurusan Kimia Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam Universitas Diponegoro Semarang. Penelitian ini dibiayai oleh Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi Dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : /P4T/DPPM/PHP/IV/2004

SYNTHESIS OF MESOPOROUS CATALYST SILICA SOL-BASED PILARED CLAYS DOPED BY Ni AND Ti FROM BOYOLALI NATURAL CLAY FOR THE HYDROCRACKING OF HEAVY FACTION PETROLEUM

Adi Darmawan, Sriatun, Yateman Arryanto, Karna Wijaya

2004, 37 pages

In order to replacing zeolite as microporous catalyst for the hydrocracking, in this research has been studied synthesis of mesoporous catalyst of silica sol-based pillared clay from Boyolalai natural clays for heavy fraction hydrocracking petroleum. Special goal of this research is to obtain the best silica sol and titania sol pillarisation method for the forming of pillared clay with high surface and termal stability and to obtain the quantity loaded Ni for the forming the best catalyst. By correct preparation condition method it will be obtained the hydrocracking catalyst that capable to convert heavy fraction and the selective to middle fraction

To reach the the target, it was conducted by a research method consisted of by some phase. First, pillarisation of silica-sol and titania sol by the variation of calcination temperature. Second, Doping of nickel in resulted pillared clay. Third, testing the succes of pillarization that covered some parameter that is height of pillar (*basal spacing*), crystallinity and doping process by the nature of acidity. Fourth, testing the performance of catalyst for heavy fraction hydrocracking of petroleum (200-300°C). Then, The component of liquid phase of product was analysed

From this research, it was founded that the synthesis of silica sol pillared clay by intercalation of CTMA, dodecylamine and TEOS in nonaquos meda is applicable to synthesize of pillared clay that had high enough basal spacing about 28Å and its crystallinity and termal stability is also high. It also had low acidity number and Bronsted and Lewis active side. Whereas the synthesis of titania sol pillared clay by intercalation of TiCl_4 resulted pillared clay that had middle basal spacing about 16Å, low crystallinity and only stabile in room temperature.

Application result on petroleum hydrocracking indicate that the silica sol-based pillared clay doped by Ni could conduct the better conversion for $\text{C}_{18-\text{up}}$ and more selective to $\text{C}_{11}-\text{C}_{12}$. And increasing the amount of Ni doped increasing the amount of $\text{C}_{11}-\text{C}_{12}$ fraction

Chemistry, Mathematics and Natural Science Faculty Diponegoro University Semarang.
This research was funded by Proyek Peningkatan Penelitian Pendidikan Tinggi Dengan Surat Perjanjian Pelaksanaan Penelitian Nomor : /P4T/DPPM/PHP/IV/2004

DAFTAR ISI

LEMBAR IDENTITAS DAN PENGESAHAN	i
RINGKASAN	ii
SUMMARY	Iii
DAFTAR ISI	iv
DAFTAR TABEL	vi
DAFTAR GAMBAR	vii
I. PENDAHULUAN	1
II. TUJUAN PENELITIAN	5
III. TINJAUAN PUSTAKA	6
IV. METODE PENELITIAN	10
IV.1. Alat dan Bahan Penelitian	10
IV.1.1. Alat yang digunakan	10
IV.1.2. Bahan yang digunakan	10
IV.2. Metodologi	11
IV.2.1. Preparasi Sampel	11
IV.2.2. Pembuatan Lempung terpillar	11
A. Pembuatan lempung terpillar SiO_2	11
B. Pembuatan lempung terpillar TiO_2	12
IV.2.3. Pembuatan larutan impregnan	12
IV.2.4. Pembuatan katalis lempung terpillar terimpregnasi nikel	13
IV.2.5. Karakterisasi Lempung dan Lempung Terpillar	13
A. Penentuan <i>basal spacing</i> (d_{001})	13
B. Penentuan keasaman	13

B.1 Metode gravimetri	13
B.2. Metode spektrometer inframerah	14
IV.2.7. Uji Aktivitas Katalis	14
V. HASIL PENELITIAN DAN PEMBAHASAN	16
V.1. Analisis Karakter Lempung Terpillar yang Dihasilkan	16
V.1.1. Lempung terpillar sol silika SiO_2	16
V.1.1.1 Basal spacing dan kristalinitas	16
V.1.1.2. Keasaman	19
V.1.2. Lempung terpillar sol titania TiO_2	23
V.1.1.1 Basal spacing dan kristalinitas	23
V.2. Aplikasi Lempung Terpillar pada Hidrorengkah Minyak Bumi	25
V.2.1. Komposisi Fraksi Minyak Bumi	25
V.2.2. Selektivitas Produk Perengkahan	28
V.2.3. Konversi Individu	31
V.2.4. Konversi Total	32
VI. KESIMPULAN DAN SARAN	34
VI.1. Kesimpulan	34
VI.1. Saran	34
DAFTAR PUSTAKA	35

DAFTAR TABEL

Tabel 4.1. Jumlah $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ yang digunakan dalam pembuatan larutan impregnan. Berat lempung terpillar = 1 g	12
Tabel 5.1. Komposisi fraksi minyak bumi sebelum dan setelah perengkahan	27
Tabel 5.2. Nilai selektivitas produk perengkahan	29
Tabel 5.3. Nilai konversi produk perengkahan	27

DAFTAR GAMBAR

Gambar 5.1 Difraktogram lempung terpillar sol silika	17
Gambar 5.2 Grafik keasaman lempung terpillar dengan meningkatnya jumlah Ni yang teremban	20
Gambar 5.3 Spektra inframerah absorpsi piridin pada lempung terpillar dengan meningkatnya konsentrasi Ni	21
Gambar 5.4 Difraktogram lempung terpillar sol titania	23
Gambar 5.5 Kromatogram minyak bumi sebelum dan sesudah perengkahan	26
Gambar 5.6 Komposisi fraksi minyak bumi sebelum dan sesudah perengkahan	27
Gambar 5.7 Grafik selektivitas perengkahan	29
Gambar 5.8 Grafik konversi individu perengkahan	31
Gambar 5.9 Grafik konversi total perengkahan	32

I. PENDAHULUAN

Beberapa dasawarsa terakhir, konsumsi bahan bakar minyak meningkat pesat seiring dengan semakin maraknya industri otomotif dan meningkatnya gaya hidup masyarakat. Berjuta kendaraan bermotor hampir selalu menghiasi jalan raya setiap hari sehingga dapat diperkirakan berapa juta liter bahan bakar minyak dikonsumsi perharinya. Sayangnya, laju peningkatan konsumsi bahan bakar minyak tersebut tidak sebanding dengan laju peningkatan produksinya. Diketahui bahwa laju peningkatan konsumsi sebesar 6,4% per tahun sedangkan laju peningkatan produksi hanya sebesar 1,3% pertahun (Sanusi dalam Bijang, 2001). Sementara itu biaya produksi minyak bumi makin meningkat yang berakibat meningkatnya harga jual bahan bakar minyak (BBM). Dengan melihat kondisi ini, kita dituntut untuk melakukan inovasi dalam meningkatkan efisiensi proses pengolahan minyak bumi hingga diperoleh fraksi ringan yang bernilai ekonomis tinggi semaksimal mungkin. Efisiensi proses tersebut salah satunya dapat dilakukan dengan perengkahan fraksi berat atau residu untuk menghasilkan produk yang lebih ringan menggunakan katalis yang tepat.

Telah diketahui bahwa zeolit merupakan katalis yang umum digunakan pada perengkahan minyak bumi (Weitkamp, 2000), hanya saja permasalahan mendasar pada zeolit adalah ukuran rongga yang kecil (5-10 Å) (Vaughan, 1988). Kondisi ini menyebabkan residu minyak bumi fraksi berat yang biasanya berukuran besar sulit untuk berdifusi ke dalam zeolit. Penelitian yang telah dilakukan Sriatun (2001), Bijang (2001) dan Budhyantoro (2001) menunjukkan bahwa katalis Ni-zeolit Y hanya mampu mengkonversi hidrokarbon C_{10} - C_{17} , dan tidak selektif terhadap hidrokarbon yang lebih panjang dari C_{17} .

Lempung merupakan mineral alam yang melimpah di Indonesia. Informasi menurut Direktorat Sumber Daya Mineral menyatakan bahwa cadangan lempung bentonit mencapai jumlah 380.156.000 ton yang tersebar di beberapa wilayah Indonesia. Struktur lempung mempunyai lapisan yang dapat mengembang yang dengan adanya proses pertukaran kation, antar lapisan tersebut dapat disisipi dengan gugus bermuatan positif baik yang berukuran kecil atau meruah (Figueras, 1988). Jika jarak antar lapis itu dimasuki gugus berukuran besar (meruah) dan dikalsinasi akan terbentuk tiang-tiang penyangga lapisan yang biasa disebut pilar (Vansant and Cool, 1998). Adanya tiang-tiang ini menghasilkan sistim pori seperti pada zeolit. Dengan struktur terpillar ini lempung dapat bersifat lebih unggul dibanding zeolit, karena ukuran porinya lebih besar daripada zeolit, stabilitas termal tinggi, luas permukaan lebih besar dan aktivitas katalitik baru. Oleh karena itu lempung terpillar dapat menjadi material baru yang dimanfaatkan sebagai katalis selektif, zat pemisah, pengemban, adsorben dan sebagainya (Ohtsuka, 1997). Menurut Darmawan (2002) pengembanan Ni pada lempung terpillar Al dapat mengkonversi fraksi $C_{18}-C_{25}$ dari minyak bumi. Permasalahan mendasar yang muncul adalah katalis lempung terpillar Al mempunyai keterbatasan dalam mengkonversi hidrokarbon dengan fraksi berat yang dibuktikan dengan rendahnya unjuk kerja yang hanya 20-30%. Hal ini mungkin karena keterbatasan ukuran rongga yang hanya 18,2 Å, rendahnya luas permukaan dan stabilitas termal lempung terpillar yang hanya mencapai 600°C. Hal ini akan berakibat pada rendahnya kemampuan katalitik dan keterbatasan pemakaian ulang katalis (*reusability*).

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Yamanaka *et al* (1992), Han *et al* (1997), Kosuge and Singh (2000), Kwon *et al* (2000), Liu *et al* (2001) penggunaan sol silika oksida sebagai pilar pada lempung dapat meningkatkan luas

permukaan hingga $850 \text{ m}^2/\text{g}$ dan stabilitas termal hingga 800°C . Basal spacing yang dihasilkan hingga 63\AA . Bahkan menurut Polverejan *et.al* (2000) luas permukaan dapat mencapai $920 \text{ m}^2/\text{g}$. Pengguna TMA memberikan kemudahan bagi rongga untuk dimasuki larutan pemilar (Lu *et al*, 1996).

Menurut Sterte (1986), Bernier *et. al* (1991) dan Khalfallah *et. al* (1994) dalam Ohtsuka (1997) telah diperoleh lempung terpillar sol titania yang dimasukkan dalam lapisan smektit menggunakan kation Ti polimer yang diperoleh dari titanium (IV) klorida. Lempung terpillar sol titania mempunyai interlayer spacing 18\AA dan luas permukaan hingga $270 \text{ m}^2/\text{g}$

Logam Ni diketahui mempunyai aktivitas hidrorengkah yang baik (Sriatun , 2001, Budhyantoro, 2001, Darmawan, 2002). Bahkan diketahui lebih baik dari Co dan Fe (Isoda, 1998). Sementara itu, Zr dan Ti telah diketahui dapat menjadi pilar yang mempunyai stabilitas termal yang tinggi (Vaughan, 1988; Vansant and Cool, 1998, Ohtsuka, 1997, Kooli and Jones, 1997).

Berdasarkan hasil penelitian yang dilakukan oleh Darmawan *et. al* (2003) pembuatan lempung terpillar sol silika menggunakan TEOS dan surfaktan *cethyltrimethylamonium* (CTMA) dengan pelarut air tidak dapat menghasilkan lempung terpillar yang mempunyai *basal spacing* yang besar dan stabilitas termal yang tinggi. Hal ini diduga karena adanya reaksi bersaing antara TEOS dengan CTMA untuk memasuki daerah antar lapis lempunh. Selain itu, dimungkinkan terhidrolisisnya TEOS menjadi gugus silanol sehingga makin sulit bagi sol silika untuk masuk ke daerah antar lapis lempung. Dari hasil penelitian tersebut disimpulkan bahwa tidak mungkin untuk membuat lempung terpiular sol silika menggunakan pelarut air dan hanya menggunakan CTMA sebagai surfaktan

Berdasarkan informasi di atas dan kajian terhadap apa yang telah dikerjakan pada penelitian Hibah Pekerti tahap Pertama maka dalam penelitian tahun kedua ini dikaji pembuatan katalis mesopori menggunakan sol silika (TEOS) menggunakan surfaktan *cethyltrimethylamonium* (CTMA) dan ditambah dengan kosurfaktan dodecylamin. Reaksi pilarisasi dilakukan pada medium bebas air untuk mencegah hidrolisis TEOS menjadi silanol. Hasil pilarisasi kemudian diimbangkan dengan logam Ni agar diperoleh katalis yang dapat merengkah fraksi berat minyak bumi.

Selain itu juga dilakukan pembuatan lempung terpillar menggunakan sol titania berbasis TiCl_4 . Dengan struktur tetrahedral yang dimiliki, TiCl_4 jika direaksikan dengan etanol akan membentuk tetraetilortotitanat (TEOT). Diharapkan dengan TiCl_4 akan dapat menghasilkan lempung terpillar sol titanat seperti pada TEOS.